

✍

PAT-NO: JP359127649A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59127649 A
TITLE: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS
PUBN-DATE: July 23, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAITO, AKIKO

SAKURAI, SHIGENORI

MATSUMOTO, SHINICHI

MIYOSHI, NAOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOYOTA MOTOR CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58000336

APPL-DATE: January 5, 1983

INT-CL (IPC): B01J023/56, B01D053/36 , B01J023/89 , B01J037/02

US-CL-CURRENT: 502/303, 502/304

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a catalyst for purifying exhaust gas good in purifying capacity and reduced in deterioration, by separately supporting a noble metal, a lanthanide metal and a base metal in laminar forms by a carrier.

CONSTITUTION: An alumina layer 2 supporting a rare earth metal such as cerium or lanthanum and a noble metal such as platinum or palladium is provided to the surface of an inorg. carrier substrate 1 such as cordierite and an alumina layer 3 supporting a base metal such as iron or nickel, a rare earth metal such as lanthanum and rhodium is further provided on said layer 2. By this method, purifying capacity is enhanced and capacity deterioration due to positioning is reduced.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—127649

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
B 01 J 23/56 7624—4G
B 01 D 53/36 1 0 4 A 7404—4D
B 01 J 23/89 6674—4G
37/02 7624—4G

④公開 昭和59年(1984)7月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④排気ガス浄化用触媒

①特 願 昭58—336

②出 願 昭58(1983)1月5日

⑦発明者 内藤明子
豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内

⑧発明者 桜井茂徳
豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内

⑦発明者 松本伸一

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内

⑧発明者 三好直人

豊田市トヨタ町1番地トヨタ自動車株式会社内

⑨出願人 トヨタ自動車株式会社

豊田市トヨタ町1番地

⑩代理人 弁理士 萼優美 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

排気ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

コーライト等の無機質担体基材の表面にセリウム、ランタン等の希土類金属のうちの少なくとも1種および、白金、パラジウム等のうちの少なくとも1種を担持したアルミナ層を設け、該アルミナ層の表面に鉄、ニッケル等の卑金属、ランタン等の希土類金属のうちの少なくとも1種およびロジウムを担持したアルミナ層を設けることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は内燃機関の排気ガス浄化用触媒に関するものである。

内燃機関特に自動車等の排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NOx)等の有害成分を酸化または還元反応によつて分解除去する排気ガス浄化用触媒には極

めて高度な浄化性つまり反応活性および選択性、耐久性等が要求される。従来このような用途には、無機質担体上またはその上に活性アルミナ層を設けた担体に触媒成分として白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属を単独あるいは組み合わせて担持した触媒が比較的優れた浄化性能を有するとされ、広く用いられている。また多くの場合上記のような触媒の性能を更に向上させるために、セリウム(Ce)、ランタン(La)等の希土類金属、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)等の卑金属を添加することが行われている。

しかしながら、添加物の効果は貴金属との組み合わせによつて異なり、添加効果を最大限に発揮させるには最適な組み合わせを選択する必要がある。例えば白金、パラジウムはセリウム、ランタンの添加により活性が大きく向上し、ロジウムは鉄、ニッケル、ランタンの添加により活性が向上する。しかし、従来は例えば単一のアルミナ層に白金、ロジウム、パラジウムなど

の貴金属および添加物を共存させて均一に担持していたため、添加物の効果を最大限に発揮させることができなかった。

本発明は上記従来技術における欠点を解決するためのものである。

その目的とするところは、添加物の効果を最大限に発揮する排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

すなわち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、コージライト等の無機質担体基材の表面にセリウム、ランタン等の希土類金属のうちの少なくとも1種および、白金、パラジウム等のうちの少なくとも1種を担持したアルミナ層を設け、該アルミナ層の表面に鉄、ニッケル等の卑金属、ランタン等の希土類金属のうちの少なくとも1種およびロジウムを担持したアルミナ層を設けることを特徴とする。

本発明の触媒に使用する無機質担体基材としては通常はコージライトを使用する。形状は任意に選択できるが、ハニカム状などのモノリス

鉄、ランタンを担持したアルミナ層を示す。

次に本発明における排気ガス浄化用触媒の調製方法について述べる。なお、実施例中では特記しない限り重量%を示す。

実施例1：

アルミナ含有率10%の市販のアルミナゾル350g中に40%硝酸アルミニウム水溶液75g、蒸留水100gを攪拌しながら添加してアルミナスラリーAを調製した。このアルミナスラリーA中に、硝酸セリウムと硝酸ランタンを含有して700℃で焼成したアルミナ粉末（セリウムを11%、ランタンを11%含む。）39.75gを加え攪拌してアルミナスラリーBを得た。このアルミナスラリーB中にコージライト質モノリス担体基材を1分間浸漬した後引き上げ、空気流で該担体基材内に残留するスラリーを吹き飛ばし、室温で1時間乾燥した後100℃で1時間乾燥し、更に700℃で1時間焼成物を冷却後、ジニトロジアミノ白金水溶液に1時間浸漬した後引き上げ、200℃で3時間乾燥してセリウム、ランタ

型とするのが好ましい。無機質担体基材上に設けるアルミナ層は通常2層で充分であるが、必要に応じて更に多数設けることもできる。組成の異なるアルミナ層の形成の順序は、被毒により劣化し易い触媒成分を含むアルミナ層を内部に配置すれば触媒全体として排気ガス浄化性能の低下が小さくなり効果的である。

本発明はその目的から、各アルミナ層に担持させる白金、パラジウム、ロジウム等の触媒成分とセリウム、ランタン、鉄等の添加成分の担持量およびお互いの配合量は、従来の触媒の場合と同じであつてよい。

以下に本発明の排気ガス浄化用触媒の一実施例および比較例を図面により、また表1および表2を引用しながら説明する。

図は本発明における触媒の構造を示すための拡大断面図で、図において1はコージライトなどからなるモノリス担体基材、2は白金またはパラジウムのうちの少なくとも1種とセリウム、ランタンを担持したアルミナ層、3はロジウム、

ン、白金を担持したアルミナ層（下層）を形成した。次にアルミナスラリーAを再度調製し、このアルミナスラリーA中に、硝酸ランタンと硝酸第二鉄を含有して700℃で焼成したアルミナ粉末（鉄を11%、ランタンを11%含む。）

39.75gを加え攪拌してアルミナスラリーCを得た。このアルミナスラリーC中に上記のアルミナ層を形成した担体を同様に浸漬した後乾燥し、焼成した。この焼成物を冷却後、塩化ロジウム水溶液に1時間浸漬した後引き上げ、200℃で3時間乾燥して鉄、ランタン、ロジウムを担持したアルミナ層（上層）を形成し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

実施例2：

実施例1のジニトロジアミノ白金水溶液の代わりに塩化パラジウム水溶液を用い、実施例1と同様の方法により下層としてセリウム、ランタン、パラジウムを担持したアルミナ層を形成し、上層として鉄、ランタン、ロジウムを担持したアルミナ層を形成した、本発明の排気ガス

浄化用触媒 b を得た。

次に本発明の排気ガス浄化用触媒の比較例の触媒の調製方法について述べる。

比較例 1 :

実施例 1 の下層と同じ組成のスラリー B を用い、同様の方法によりコージライト質モノリス担体基材上にセリウム、ランタンを担持したアルミナ層を形成した。実施例と塗布量を同じにするため再度同様の操作を行つた。これを、ジニトロジアミノ白金水溶液、塩化ロジウム水溶液の順に各々 1 時間浸した後引き上げ 200℃ で 3 時間乾燥してアルミナ層にセリウム、ランタン、白金、ロジウムを担持した触媒 c を得た。

比較例 2 :

実施例 1 の上層と同じ組成のスラリー C を用い、比較例 1 と同様の方法によりコージライト質モノリス担体基材上に形成したアルミナ層に鉄、ランタン、白金、ロジウムを担持した触媒 d を得た。

比較例 3 :

μ を担持した触媒 f を得た。

上記実施例および比較例で調製した a から f の 6 種類の触媒中の金属担持量を表 1 に示す。

表 1 触媒 1 L あたりの金属担持量 (g/L)

触 媒	Ce	La	Fe	Pt	Rh	Pd	備 考
a (実施例 1)	10	20	10	1.0	0.1	—	下層: Ce, La, Pt 上層: Fe, La, Rh
b (実施例 2)	10	20	10	—	0.1	1.0	下層: Ce, La, Pd 上層: Fe, La, Rh
c (比較例 1)	20	20	—	1.0	0.1	—	Ce, La, Pt, Rh
d (比較例 2)	—	20	20	1.0	0.1	—	Fe, La, Pt, Rh
e (比較例 3)	—	20	20	—	0.1	1.0	Fe, La, Pd, Rh
f (比較例 4)	10	20	10	1.0	0.1	—	Ce, La, Fe, Pt, Rh

これらの 6 種類の触媒については触媒コンバータに装填してこれをエンジン排気系に連設し、以下の条件で耐久試験を行つた。

耐久試験条件:

空燃比 (空気量/燃料量)	14.6
排気ガス温度	350℃, 400℃
空間速度	60000 hr ⁻¹

比較例 2 のジニトロジアミノ白金水溶液の代わりに塩化パラジウムを用いてコージライト質モノリス担体基材上に形成したアルミナ層に鉄、ランタン、パラジウム、ロジウムを担持した触媒 e を得た。

比較例 4 :

実施例 1 と同じアルミナスラリー A を調製し、このスラリー A 中に硝酸セリウムと硝酸ランタンと硝酸第二鉄を含漬して 700℃ で焼成したアルミナ粉末 (セリウムを 5.5%, ランタンを 11%, 鉄を 5.5% 含む。) 397.5g を加え攪拌してアルミナスラリー B を得た。このアルミナスラリー B を用い、実施例 1 と同様の方法によりコージライト質モノリス担体基材上にセリウム、ランタン、鉄を担持したアルミナ層を形成した。実施例 1 と塗布量を同じにするため再度同様の操作を行つた。これを、ジニトロジアミノ白金水溶液、塩化ロジウム水溶液の順に各々 1 時間浸した後引き上げ 200℃ で 3 時間乾燥してアルミナ層にセリウム、ランタン、鉄、白金、ロジウ

触媒床温度	720℃
試験時間	300 hr

耐久試験後の浄化性能を表 2 に示す。

表 2 浄化性能 (浄化率: %)

触 媒	CO		NO		HC	
	350℃	400℃	350℃	400℃	350℃	400℃
a	63	87	60	81	58	79
b	57	79	55	73	51	71
c	54	77	53	70	49	68
d	49	68	46	62	43	59
e	44	58	38	55	44	60
f	52	74	47	65	44	62

表より明らかなように、本発明に係る触媒 a は従来型の触媒 c, d および f に比べて大きく性能が向上している。また触媒 a の白金の代わりにパラジウムを使用した本発明に係る触媒 b も従来型の触媒 e に比べて性能が向上しており、更に排気ガス中に含まれる燐、鉛等の被毒に弱いパラジウム担持層を下層にしたため触媒 e に比べて被毒による性能劣化を大幅に少なくする

ことが可能となつた。

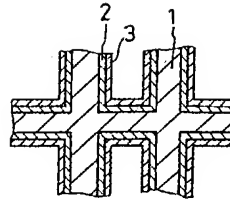
上述のように、本発明に係る触媒は従来1層のアルミナ層中に均一に担持していた貴金属およびその活性化剤であるランタニド金属、卑金属を層別することにより各層で最適な組み合わせとなし、浄化性能を向上させると共に、被毒され易い貴金属を担持した層を下層とすることにより被毒による性能劣化も少なくすることが可能となつた。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明における触媒の構造を示す拡大断面図である。

図中、

- 1 … モノリス担体基材
- 2 … 白金またはパラジウム、セリウム、ランタンを担持したアルミナ層
- 3 … ロジウム、鉄、ランタンを担持したアルミナ層



特 許 出 願 人 . トヨタ自動車株式会社

代理人 弁理士 専 優 美 (ほか1名)